

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-296118

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)12月23日  
G 02 C 7/04 7915-2H  
// C 08 F 30/08 MNU A-8319-4J  
MR Y B-8319-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 コンタクトレンズ

⑯ 特 願 昭61-140598

⑰ 出 願 昭61(1986)6月17日

⑱ 発 明 者 久 保 田 聡 諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 発 明 者 最 上 隆 夫 諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑳ 出 願 人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 最 上 務 外1名

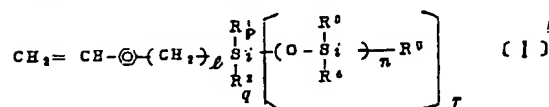
明 細 書

発 明 の 名 称

コンタクトレンズ

特 許 請 求 の 範 囲

一般式〔 〕で示される化合物を必須成分とするモノマーまたはモノマーの重合体または共重合体より成ることを特徴とするコンタクトレンズ



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は、それぞれ独立に、炭素数1～9の炭化水素基またはフルオロ炭化水素基を表わし、 $p$  は0～3の整数、 $q$  は0～7の整数、 $r$  および  $s$  はそれぞれ独立に0または1、 $t$  は1～3の整数を表わす。ただし  $p+q+r=3$  である)。

発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、微漏透過性が良く、汚れの付着しにくいコンタクトレンズに関する。

(従来の技術)

現在一般的に使用されているコンタクトレンズは、ハードコンタクトレンズとソフトコンタクトレンズに大別される。ハードコンタクトレンズとしては、従来より種々のものが広く知られているが、古くから広く普及しているものは、ポリメタクリレート(PMMA)を主成分とするハードコンタクトレンズである。一方、ソフトコンタクトレンズは、PMMAの親水性を改良する目的で、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)やN-ビニル-2-ピロリドン(NVP)のような親水性単量体をメチルメタクリレート(MMA)などと共重合させたものである。また、近年、ハードコンタクトレンズの微漏透過性を改良する研究が盛んに行なわれており、特公昭52-33502、特公昭56-39450、特公昭56-40324等には、MMAのようなアルキルアクリレートまたはメタクリレート(以

下、アクリレートまたはメタクリレートを(メタ)アクリレートと表わす)と側鎖にシロキサン結合を有する(メタ)アクリレートを主成分として共重合させたコンタクトレンズが開示されている。さらに、特公昭56-40806にはアルキル置換スチレンと交差結合モノマーおよび可塑剤より成るコンタクトレンズが、また、特開昭57-182718にはスチレン系単量体とビスフェノール-A-ジメタクリレートとの共重合体から成るコンタクトレンズが開示されており、特開昭59-214822にはフッ素含有スチレンの重合体または共重合体から成るコンタクトレンズが開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

前記各コンタクトレンズは、それぞれ長所と短所を併わも持っている。すなわち、前記PMMMAを主成分とするハードコンタクトレンズは、視力矯正効果が優れており、耐久性も良く、取り扱いが簡単であり、研磨加工性も良い等、多くの利点を有している反面、PMMMAは親水性に乏しいた

め、装用感が悪く、更に酸素透過性が悪いため、長時間装着していると角膜に生理的障害を起し易い。

一方、前記ソフトコンタクトレンズは、親水性付与という当初の目的は達成され、装用感は改良されるものの、含水により形状を保ちにくくなり、視力矯正効果が低下し、耐久性も劣る。また、HEMAとMMAの共重合体は、酸素透過性も充分とは言えず、これを補うために、さらに含水率を高めた素材は、雑菌等に汚染され易く、角膜や結膜に対して重篤な合併症を引き起こし易いとの臨床結果も報告されている。

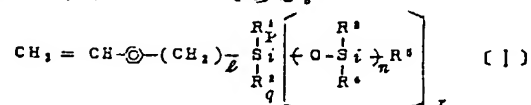
また、アルキル(メタ)アクリレートと側鎖にシロキサン結合を有する(メタ)アクリレートを主成分として共重合させたコンタクトレンズは、ハードコンタクトレンズやソフトコンタクトレンズの欠点のある程度カバーしており、酸素透過性、視力矯正効果、耐久性、取り扱い易さという面では多少改良されているが、若干たばく質の付着が起こる上に、酸素透過性にも限界があるため、

長期間の連続装用に用いるには不充分である。一方、アルキル置換スチレンと交差結合モノマーおよび可塑剤より成るコンタクトレンズ、スチレン系単量体とビスフェノール-A-ジメタクリレートとの共重合体から成るコンタクトレンズは、酸素透過率が低く、フッ素含有スチレンの重合体または共重合体から成るコンタクトレンズも、充分な酸素透過性を示さない。

本発明は、上記のような問題点を解決するためになされたものであり、目的とする所は、酸素透過性が良く、汚れの付着しにくいコンタクトレンズを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は、一般式〔I〕で示される化合物を必須成分とするモノマーまたはモノマーの重合体または共重合体より成ることを特徴とするコンタクトレンズである。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～9の炭化水素基またはフルオロ炭化水素基を表わし、 $\ell$ は0～3の整数、 $n$ は0～7の整数、 $p$ および $q$ はそれぞれ独立に0または1、 $r$ は1～3の整数を表わす。ただし、 $p+q+r=3$ である)。

本発明に用いられる一般式〔I〕で示される化合物は、 $p$ -シロキサニルスチレンであり、その重合体は高度の酸素透過性を示す。式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、炭化水素基またはフルオロ炭化水素基であるが、炭素数が10以上の場合には、重合性および重合体の強度が著しく低下するため1～9であることが好ましい。また、 $n$ はシロキサン骨格の長さに関わる数であり、 $n$ が8以上では、重合体の機械的強度が低下するため、0～7の整数であることが好ましい。一方 $\ell$ はベンゼン環とシロキサニル基を結合するメチレン類の炭素数を表わすが、 $\ell$ が4以上では重合体の機械的強度が低下するため、3以下が好ましい。

本発明における $p$ -シロキサニルスチレンは、

単独重合も可能であるが、重合体の機械的強度、切削加工性、熱的安定性やレンズの装用感を改良する目的で、他の重合性ビニルモノマーとの共重合も可能である。共重合可能な重合性ビニルモノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等の多官能アリル化合物、アリル(メタ)アクリレートの様な多官能ビニル化合物、メチル(メタ)アクリレート、エチル(

メタ)アクリレート、 $n$ -プロピル(メタ)アクリレート、 $i$ -プロピル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチル(メタ)アクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリプロピル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリプロピル(メタ)アクリレート、トリス(ペンタメチルジシロキサンイルオキシ)シリプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-トリメチル(トリメチルシロキシ)シリプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセロールモル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル、スチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アミド、 $N$ -ビニル-2-ピロリドン、 $N$ -ビニル-2-オキサゾリドンなどが一例として挙げられる。

上記のモノマー(系)を重合(あるいは共重合

)させるためには、一般に用いられている種々のラジカル重合開始剤が使用されるが、モノマー(系)の重合挙動を考慮して決められる。また、このモノマー(系)を(共)重合させてコンタクトレンズに成形するには、通常行われている方法が可能である。重合開始剤を含んだモノマーを試験管のような適当な容器の中で(共)重合させ、丸棒やブロックを得たのち、切削・研磨等の機械加工により処方にあったレンズに加工すれば良い。また、二枚の型でできる空間に重合開始剤を含んだモノマーを注入し、鋳型重合で直接コンタクトレンズを成形してしまいうこともできる。体積の大きなものを重合する際には、内部に歪が発生しやすいため、反応を制御し均一な材料を得るため、熱媒体として水を用いることが合理的である。

上記のモノマー(系)に色素のような着色剤、あるいは紫外線吸収剤のような添加物を加えて重合することも可能である。

また、でき上がったレンズの表面を酸やアルカリにより化学処理したり、低温プラズマ処理を施

すことによりレンズ表面を改質することができる。さらに、低温プラズマ処理後表面に親水性モノマーをグラフト重合したり、低温プラズマ中で表面に親水性モノマーをグラフト重合させることにより、装用感を改良することができる。

#### (作用)

$\gamma$ -シロキサニルステレンを含むモノマーまたはモノマーの(共)重合体は、かさ高くまた表面エネルギーの小さなシロキサニル基の効果により、優れた酸素透過性を示す。さらに、同ポリマー中に含まれる $\gamma$ -フェニレン基は、直鎖アルキル基に比べて剛直性に優れており、シロキサニル基の持つ酸素透過性の効果を最大限に活用できるものと考えられる。また、ポリマーが低表面エネルギーであるため、たんばく質などの異物の沈着が起こりにくく、細菌類などの繁殖も抑制できると考えられる。

#### (実施例)

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるもので

はない。尚、実施例中の部は重量部を表わす。

#### 実施例-1

ポリトリメチルシリルステレン 96部およびテトラエチレングリコールジメタクリレート 4部をよく混合し、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル(ABVN))0.2部を加えて攪拌し均一とした。この混合液をガラス製試験管に注入し、内部を窒素で置換したのち密封した。この試験管をプログラムコントローラーで温度制御された温水槽に浸漬し、30℃で4時間、32℃で3時間、35℃で2時間、40℃で2時間、50℃で2時間、60℃で1.5時間、80℃で2時間加熱し、さらに大気炉中105℃で2時間加熱して重合を行なった。得られた共重合体の丸棒を切断し、切削・研磨してコンタクトレンズを作成した。

なお、レンズの評価・試験には直径10~12mm、厚さ0.2mmのディスクを使用し、下記の項目について測定した。

酸素透過係数(DK値): Xertex Corporation社製 MODEL 2110 (Multi-range Analyzer for Dissolved

Oxygen)を用いた。その結果、酸素透過係数は $5.85 \times 10^{-19}$  CC(STP).cm/cm<sup>2</sup>sec.mmHgであった。

ビッカース硬度(HV): 大洋テスター社製 引つき・ビッカース硬度計を用いた。その結果、ビッカース硬度は14.2であった。

耐汚染性: 卵白リゾチームを0.2%含む生理食塩水中に、37℃で7日間試験片を浸漬し、280nmにおける吸光度の変化より付着量を測定した。その結果、付着量は0.05 μg/cm<sup>2</sup>以下であった。

#### 実施例-2~15

表-1に示す組成比に従い、各モノマーを良く混合した。それ以外の操作は実施例-1と全く同様の方法を用いて、コンタクトレンズを作成した。なお、レンズの評価・試験結果は表-1に併せて記載した。

#### 比較例-1~3

表-1に示す組成比に従い、各モノマーを良く混合した。それ以外の操作は実施例-1と全く同様の方法を用いて、コンタクトレンズを作成した。なお、レンズの評価・試験結果は表-2に併せて

記載した。

#### 実施例-16

実施例-1で得られたレンズ基材を、プラズマ重合装置内で、0.1Torrの真空中に減圧し、アルゴンガスを10 ml(STP)/min流しながら、放電周波数13.56 MHz、放電電力30 Wで30秒間低温プラズマ処理した。続いて、グロー放電を継続しながら30~35℃でNVPを10 ml(STP)/min、アルゴンガスを10 ml(STP)/minで供給しながら、90秒間コンタクトレンズ表面にNVPをグラフト重合させた。

その結果、DK値は $5.48 \times 10^{-19}$  CC(STP).cm/cm<sup>2</sup>sec.mmHgであり、卵白リゾチームの付着も認められなかった。

#### 実施例-17

実施例-14で得られたレンズ基材に、実施例-16と同条件で低温プラズマ処理を行なった。次にグロー放電を停止し、30~35℃でHEMAを12 ml(STP)/minで供給し、60秒間コンタクトレンズ表面にHEMAをグラフト重合させた。

その結果、DK値は14.30 CC(STP).cm/cm<sup>2</sup>sec.

実施例-2	組成比	DK値×10 <sup>19</sup> CC(STP).cm cm <sup>2</sup> sec.mmHg	HV	耐汚染性 (μg/cm <sup>2</sup> )
3	M1-65, A1-30, A8-5	9.81	8.6	<0.05
4	M1-70, A3-22, A5-4, A9-4	8.55	10.5	<0.05
5	M2-60, A1-20, A2-17, A8-3	12.60	7.9	<0.05
6	M2-65, A4-23, A7-7, A11-5	8.88	11.6	<0.05
7	M2-60, A2-30, A6-6, A10-4	9.62	9.1	<0.05
8	M3-65, A2-33, A7-8, A11-4	8.94	10.2	<0.05
9	M3-62, A4-28, A5-5, A10-5	9.10	11.1	<0.05
10	M4-35, A2-55, A5-6, A11-4	10.54	9.6	<0.05
11	M4-50, A4-34, A7-10, A11-6	13.48	7.4	<0.05
12	M5-40, A3-50, A6-5, A10-5	11.23	8.7	<0.05
13	M5-25, A1-30, A4-40, A8-5	12.67	9.3	<0.05
14	M6-35, A4-60, A11-5	11.58	10.4	<0.05
15	M6-35, A2-60, A10-5	14.21	9.5	<0.05
比較例-1	M6-40, A2-45, A7-10, A10-5	15.02	7.9	<0.05
2	A1-35, A4-55, A7-5, A11-5	1.52	12.1	<0.05
3	A12-96, A8-4	4.3	19.3	0.11
	A1-35, A3-55, A7-5, A11-5	4.86	8.4	0.52

を H<sub>g</sub> であり、卵白リンチームの付着も認められなかった。

表 2

M 1	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
M 2	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
M 3	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$
M 4	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$
M 5	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
M 6	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
A 1	トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロ ビルメタクリレート
A 2	2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレ ート
A 3	ヘキサフルオロイソプロビルメタクリレ ート
A 4	メチルメタクリレート
A 5	2-ヒドロキシエチルメタクリレート
A 6	N-ビニル-2-ピロリドン

A 7 メタクリル酸

A 8 エチレングリコールジメタクリレート

A 9 ジエチレングリコールジメタクリレート

A 10 トリエチレングリコールジメタクリレート

A 11 テトラエチレングリコールジメタクリレ  
ート

A 12 スチレン

## (発明の効果)

以上、述べたように、本発明におけるパーシロキサニルスチレンを含むモノマーまたはモノマーの(共)重合体は、シロキサニル基とカーブエニレン基の立体効果および低表面エネルギーの効果により、優れた酸素透過性と耐汚染性を示すものである。また、これらによる効果はさらに大きく、睡眠中でも角膜に十分な酸素を供給でき、汚れが付きにくく手入れが簡便化されることから、長期連続使用も可能なコンタクトレンズである。

さらに、この素材の持つ特性を生かし、ガス分離膜や医用材料への発展が期待される。以上

